

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

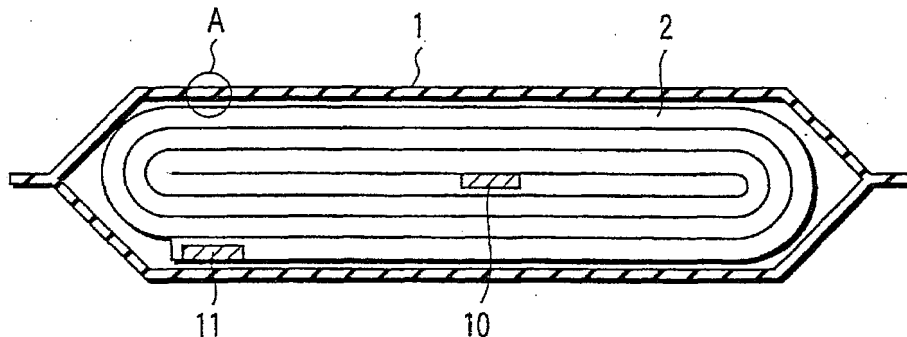
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/027903 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/02, 4/48, 4/58, 10/40 [JP/JP]; 〒105-8001 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 志子田 将貴 (SHIKOTA, Masataka) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 竹内 肇 (TAKEUCHI, Hajime) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011918
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-271775 2002 年 9 月 18 日 (18.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加納 幸司 (KANO, Koji) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 藤原 雅史 (FUJIWARA, Masashi) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都 港区 芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 吉田 秀紀 (YOSHIDA, Hideki)
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒100-0013 東京都 千代田区 霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary cell which has a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte, wherein the positive electrode active material comprises oxide particles represented by the following formula (A) and oxide particles represented by the following formula (B), the above oxide particles represented by the following formula (A) account for more than 50 wt % of the above positive electrode active material, and the above positive electrode active material satisfies the following formulae (1) to (5), $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_w\text{O}_2$ (A) $\text{Li}_3\text{Co}_6\text{M}_6\text{O}_2$ (B) $1.4 \leq (\text{D}_{\text{N90}}/\text{D}_{\text{N50}}) \leq 2$ (1) $1.4 \leq (\text{D}_{\text{N50}}/\text{D}_{\text{N10}}) \leq 2$ (2) $1.4 \leq (\text{D}_{\text{C90}}/\text{D}_{\text{C50}}) \leq 2$ (3) $1.4 \leq (\text{D}_{\text{C50}}/\text{D}_{\text{C10}}) \leq 2$ (4) $1.5 \leq (\text{D}_{\text{N50}}/\text{D}_{\text{C50}}) \leq 2.5$ (5).

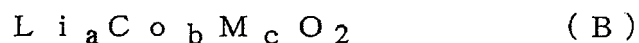
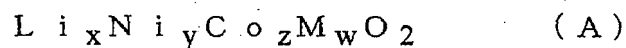
[続葉有]



(57) 要約:

本発明によれば、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、下記（A）式で表わされる酸化物粒子及び下記（B）式で表わされる酸化物粒子を含み、前記正極活物質中の前記（A）式で表わされる酸化物粒子の割合は50重量%を超えており、かつ前記正極活物質は下記（1）～（5）式を満足する非水電解質二次電池が提供される。



$$1.4 \leq (\text{D}_{\text{N}90} / \text{D}_{\text{N}50}) \leq 2 \quad (1)$$

$$1.4 \leq (\text{D}_{\text{N}50} / \text{D}_{\text{N}10}) \leq 2 \quad (2)$$

$$1.4 \leq (\text{D}_{\text{C}90} / \text{D}_{\text{C}50}) \leq 2 \quad (3)$$

$$1.4 \leq (\text{D}_{\text{C}50} / \text{D}_{\text{C}10}) \leq 2 \quad (4)$$

$$1.5 \leq (\text{D}_{\text{N}50} / \text{D}_{\text{C}50}) \leq 2.5 \quad (5)$$

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

近年、VTR、携帯電話、モバイルコンピュータ等の電子機器の小型、軽量化に伴い、それらの電源である二次電池のエネルギー密度を高くすることが要望されている。このようなことから、リチウムを負極とする非水電解質二次電池の研究が活発におこなわれており、すでに、 LiCoO_2 を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。

ところで、非水電解質二次電池の負極には、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵放出する化合物が用いられている。また、非水電解質としては、非水溶媒にリチウム塩（電解質）を溶解したものが多用されている。かかる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、γ-ブチラクトン（γ-BL）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）が知られている。一方、リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 が知られている。

一方、正極活物質としては、層状化合物のインターカレー

ション、またはドーピング現象を利用したものが注目されている。

前記層状化合物のインターカレーションを利用したものの中でも、カルコゲナイド化合物が比較的優れた充放電サイクル特性を示している。しかしながら、カルコゲナイド化合物は起電力が低く、リチウム金属を負極として用いた場合でも実用的な充電電圧はせいぜい 2 V 前後であり、非水電解質二次電池の特徴である高起電力という点を満足するものではない。

層状化合物のインターカレーションを利用した活物質は、カルコゲナイド化合物の他にも存在する。かかる活物質のうちの V_6O_{13} 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ と、ドーピング現象を利用した $LiMn_2O_4$ などの金属酸化物系化合物は、高起電力という特徴を有する点で注目されている。特に、 $LiNiO_2$ を活物質として含む正極は、4 V 程度の起電力を有し、しかも理論的エネルギー密度が正極活物質あたりほぼ 1 kWh/kg という大きな値を有する。

しかしながら、 $LiNiO_2$ を活物質として含む正極を備えた非水電解質二次電池は、充放電サイクル寿命が低いという問題点がある。

一方、特開昭 63-121258 号公開公報には、層状構造を有し、一般式 $A_xB_yC_zD_wO_2$ で示される複合酸化物を正極として用いる非水系二次電池が開示されている。一般式中、A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも 1 種であり、B は遷移金属であり、C は Al、In、Sn の群から選ばれ

た少なくとも1種であり、Dは(a) A以外のアルカリ金属、(b) B以外の遷移金属、(c) IIa族元素、(d) Al、In、Sn、炭素、窒素、酸素を除く IIIb族、IVb族、Vb族、VIb族の第2～第6周期の元素、の群から選ばれた少なくとも1種を表わす。x、y、z、wは各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ 、 $0.001 \leq w \leq 0.10$ の数を表わす。

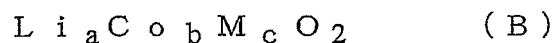
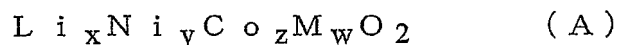
しかしながら、前記公開公報に記載された非水系二次電池は、十分なサイクル寿命を得られるものではなかった。

発明の開示

本発明は、充放電サイクル寿命が向上された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

本発明によれば、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、下記(A)式で表わされる酸化物粒子及び下記(B)式で表わされる酸化物粒子を含み、前記正極活物質中の前記(A)式で表わされる酸化物粒子の割合は50重量%を超えており、かつ前記正極活物質は下記(1)～(5)式を満足する非水電解質二次電池が提供される。



但し、前記Mは、Mn、B、Al及びSnよりなる群から選択される1種類以上の元素であり、前記モル比x、y、z、w、a、b、cは、それぞれ、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq y \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、

$0.95 \leq y + z + w \leq 1.05$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、
 $0.95 \leq b \leq 1.05$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.95 \leq b + c \leq 1.05$ を示し、

$$1.4 \leq (D_{N90}/D_{N50}) \leq 2 \quad (1)$$

$$1.4 \leq (D_{N50}/D_{N10}) \leq 2 \quad (2)$$

$$1.4 \leq (D_{C90}/D_{C50}) \leq 2 \quad (3)$$

$$1.4 \leq (D_{C50}/D_{C10}) \leq 2 \quad (4)$$

$$1.5 \leq (D_{N50}/D_{C50}) \leq 2.5 \quad (5)$$

但し、前記 D_{N10} 、前記 D_{N50} 、前記 D_{N90} は、 $Li_xNyC_ozM_wO_2$ 粒子の体積累積頻度が 10%、50%、90% の粒径を示し、前記 D_{C10} 、前記 D_{C50} 、前記 D_{C90} は、 $Li_aC_obM_cO_2$ 粒子の体積累積頻度が 10%、50%、90% の粒径を示す。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図。

図 2 は、図 1 の A 部を示す拡大断面図。

図 3 は、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である角形非水電解質二次電池を示す断面図。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る非水電解質二次電池の一例について説明する。

本発明に係る非水電解質二次電池は、容器と、容器内に収納され、かつ正極及び負極を含む電極群と、前記電極群に保持される非水電解質とを具備する。

この二次電池においては、正極と負極の間にセパレータを

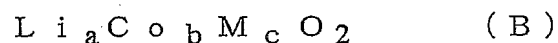
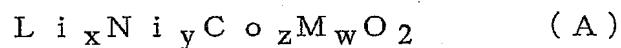
配置しても良いし、セパレータの代わりにゲル状または固体状の非水電解質層を用いることも可能である。

以下、正極、負極、セパレータ、非水電解質および容器について説明する。

1) 正極

この正極は、集電体と、前記集電体の片面もしくは両面に担持され、かつ正極活物質を含有する正極層とを含む。

正極活物質は、下記 (A) 式で表わされる酸化物粒子及び下記 (B) 式で表わされる酸化物粒子を含む。前記正極活物質中の前記 (A) 式で表わされる酸化物粒子の割合は 50 重量%を超える。



但し、前記 M は、Mn、B、Al 及び Sn よりなる群から選択される 1 種類以上の元素であり、前記モル比 x 、 y 、 z 、 w 、 a 、 b 、 c は、それぞれ、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq y \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $0.95 \leq y + z + w \leq 1.05$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.95 \leq b \leq 1.05$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.95 \leq b + c \leq 1.05$ を示す。

また、この正極活物質は、下記 (1) ~ (5) 式を満足する。

$$1.4 \leq (D_{N90}/D_{N50}) \leq 2 \quad (1)$$

$$1.4 \leq (D_{N50}/D_{N10}) \leq 2 \quad (2)$$

$$1.4 \leq (D_{C90}/D_{C50}) \leq 2 \quad (3)$$

$$1. \quad 4 \leq (D_{C50}/D_{C10}) \leq 2 \quad (4)$$

$$1. \quad 5 \leq (D_{N50}/D_{C50}) \leq 2. \quad 5 \quad (5)$$

但し、前記 D_{N10} は、前記 $Li_xNi_yCo_zM_wO_2$ 粒子の体積累積頻度 10% 粒径を示し、前記 D_{N50} は、前記 $Li_xNi_yCo_zM_wO_2$ 粒子の体積累積頻度 50% 粒径を示し、前記 D_{N90} は、前記 $Li_xNi_yCo_zM_wO_2$ 粒子の体積累積頻度 90% 粒径を示す。一方、前記 D_{C10} は、前記 $Li_aCo_bM_cO_2$ 粒子の体積累積頻度 10% 粒径を示し、前記 D_{C50} は、前記 $Li_aCo_bM_cO_2$ 粒子の体積累積頻度 50% 粒径を示し、前記 D_{C90} は、前記 $Li_aCo_bM_cO_2$ 粒子の体積累積頻度 90% 粒径を示す。

{ $Li_xNi_yCo_zM_wO_2$ 粒子 (以下、ニッケル系粒子と称す) }

(Li)

リチウムのモル比 x を前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。モル比 x を 0.95 未満にすると、充放電反応に寄与する Li イオンが減少して放電容量が低下する。一方、モル比 x が 1.05 を超えると、 Ni サイトへの Li イオンの混入が生じるため、放電容量が低下する。また、結晶構造の変化によって反応性が低下するため、放電電圧が低下する。モル比 x のさらに好ましい範囲は、 $0.97 \leq x \leq 1.03$ である。

(Ni)

ニッケルのモル比 y を前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。モル比 y を 0.7 未満にする

と、 LiCoO_2 による放電容量に近い特性となるため、エネルギー密度向上を達成し難くなる。一方、モル比 y が 0.95 を超えると、放電容量が大きくなるものの、充放電サイクルに伴い結晶構造の分解が起こりやすくなる。モル比 y のさらに好ましい範囲は、 $0.75 \leq y \leq 0.9$ である。

(Co)

コバルトのモル比 z を前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。モル比 z を 0.05 未満にすると、Ni 層のスタッキングが乱れやすく、充放電サイクルに伴い結晶構造の分解が起こりやすい。一方、モル比 z が 0.3 を超えると、Co 層のスタッキングを整える（結晶性を高くする）ために合成温度を 850°C 以上にする必要があるが、合成温度を高くすると、Ni-O の結合が切れて脱酸素反応が生じ、 R3m 構造からの逸脱が起こり、放電容量が低下する。モル比 z のさらに好ましい範囲は、 $0.1 \leq z \leq 0.25$ である。

(元素M)

元素Mは、充放電サイクルによる分解を抑制する効果を奏し、結晶の構造を支える柱となることが可能である。また、元素Mの添加により、反応界面での非水電解質の分解を抑制することも可能である。但し、モル比 w が 0.1 を超えると、リチウムイオンサイトへニッケルが混入しやすくなるため、結晶構造が変化し大電流の放電が困難となる恐れがあることから、モル比 w は 0.1 以下にすることが望ましい。モル比 w のより好ましい範囲は $0 \leq w \leq 0.07$ で、さらに好まし

い範囲は $0 \leq w \leq 0.05$ で、最も好ましい範囲は $0 \leq w \leq 0.03$ である。元素Mの添加効果を十分に得るために、モル比wの下限値は0.001にすることが好ましい。

元素Mの中でもSnが好ましい。元素MとしてSnを用いると、高温環境下での充放電サイクル寿命を向上することができる。これは、正極の表面にEC由来の保護被膜が形成される反応が促進され、高温環境下（45℃付近）での正極とγ-ブチルラクトンとの反応が抑制されるためであると推測される。なお、 $Li_xNi_yCo_zSn_wO_2$ 粒子は、 $Li_xNi_yCo_zO_2$ と Li_2SnO_3 との混合物である。

また、元素MとしてAlまたはMnを用いると、 $Li_xNi_yCo_zM_wO_2$ 粒子の結晶構造の安定性が高くなるため、長期サイクルに亘って充放電を安定して行なうことができ、充放電サイクル寿命をより向上することができる。

モル比y、z、wの合計（ $y + z + w$ ）を前記範囲に規定する理由を説明する。（ $y + z + w$ ）を0.95未満にすると、粒子中のLi比率が高くなるため、充放電反応に寄与しない不純物が生成し、放電容量が低下する。一方、（ $y + z + w$ ）が1.05を超えると、反応に寄与するLi量が減少するため、放電容量が低下する。

（ D_{N90}/D_{N50} ）と（ D_{N50}/D_{N10} ）のそれぞれを1.4～2の範囲内に限定するのは、以下に説明する理由によるものである。（ D_{N90}/D_{N50} ）と（ D_{N50}/D_{N10} ）が1であるとは、ニッケル系粒子の粒度分布が単分散であることを意味する。（ D_{N90}/D_{N50} ）および（ D_{N50}/D_{N10} ）が1.

4未満であると、ニッケル系粒子の粒度分布が狭いため、正極の活物質充填量が不足して高容量を得られなくなる。

一方、 (D_{N90}/D_{N50}) が 2 を超えるニッケル系粒子には、大粒径の粒子が多く含まれている。大粒径の粒子は、リチウムの吸蔵・放出に伴う膨張収縮が大きいいため、微粉化の進行が速い。よって、 (D_{N90}/D_{N50}) が 2 を超えると、ニッケル系粒子の微粉化が進み、長寿命を得られなくなる。

また、 (D_{N50}/D_{N10}) が 2 を超えるニッケル系粒子には、微小粒子が多く含まれている。このようなニッケル系粒子は、非水電解質に対する反応性が高いため、非水電解質の酸化分解が進み、充放電サイクル寿命が低下する。

(D_{N90}/D_{N50}) および (D_{N50}/D_{N10}) それぞれのさらに好ましい範囲は、1.5～1.9 である。

正極活物質中のニッケル系粒子の含有量を 50 重量% よりも多くするのは、以下に説明する理由によるものである。正極活物質中のニッケル系粒子の含有量を 50 重量% 以下にすると、単位重量当りの放電容量（比容量）が低下する。但し、ニッケル系粒子の含有量が 90 重量% を超えると、高い放電電圧と優れた大電流充放電特性が得られなくなる恐れがあるため、ニッケル系粒子の含有量は、50 重量% より多く、90 重量% 以下の範囲内にすることが望ましい。

さらに好ましい範囲は、50～80 重量% である。

{ $Li_aCo_bM_cO_2$ 粒子（以下、コバルト系粒子と称す） }

リチウムのモル比 a を前記範囲に規定するのは、以下に説

10

明する理由によるものである。モル比 a を 0.95 未満にすると、充放電反応に寄与する Li イオンが減少するため、放電容量が低下する。一方、モル比 a が 1.05 を超えると、 $LiCoO_2$ 構造とは異なる不純物が生成するため、放電容量が低下する。モル比 a のさらに好ましい範囲は、 $0.97 \leq a \leq 1.03$ である。

(Co)

コバルトのモル比 b を前記範囲に規定するのは、以下に説明する理由によるものである。モル比 b を 0.95 未満にすると、相対的に (a/b) 比が大きくなるため、充放電反応に寄与する Li イオンが減少し、放電容量が低下する。一方、モル比 b が 1.05 を超えると、相対的に (a/b) 比が小さくなるため、充放電に関与しない不純物が生成して放電容量が低下する。モル比 b のさらに好ましい範囲は、 $0.97 \leq b \leq 1.03$ である。

(元素M)

元素 M は、非水電解質の分解反応を抑制もしくは制御したり、充放電サイクルによる結晶構造の分解を抑制するための構造強化の役割をなす。また、充放電に対して元素 M の価数が増加しない場合、結晶構造が強化されるため、サイクル特性が向上される。但し、モル比 c が 0.05 を超えると、相対的に Co 量が低下し、電池反応に関与する Li 量が不足するため、放電容量が低下する。よって、モル比 c は 0.05 以下にすることが望ましい。モル比 c のさらに好ましい範囲は、 $0.001 \leq c \leq 0.03$ である。

元素Mの中でも S_n が好ましい。元素Mとして S_n を用いると、高温環境下での充放電サイクル寿命を向上することができる。これは、正極の表面にEC由来の保護被膜が形成される反応が促進され、高温環境下（45℃付近）での正極とγ-ブチルラクトンとの反応が抑制されるためであると推測される。なお、 $Li_aCo_bS_n cO_2$ 粒子は、 $Li_aCo_bO_2$ と $Li_2S_nO_3$ との混合物である。

モル比b、cの合計（b+c）を前記範囲に規定する理由を説明する。（b+c）を0.95未満にすると、粒子中のLi比率が高くなるため、充放電反応に寄与しない不純物が生成し、放電容量が低下する。一方、（b+c）が1.05を超えると、反応に寄与するLi量が減少するため、放電容量が低下する。

（ DC_{90}/DC_{50} ）と（ DC_{50}/DC_{10} ）のそれぞれを1.4～2の範囲内に限定するのは、以下に説明する理由によるものである。（ DC_{90}/DC_{50} ）と（ DC_{50}/DC_{10} ）が1であるとは、コバルト系粒子の粒度分布が単分散であることを意味する。（ DC_{90}/DC_{50} ）および（ DC_{50}/DC_{10} ）が1.4未満であると、コバルト系粒子の粒度分布が狭いため、正極の活物質充填量が不足して高容量を得られなくなる。

一方、（ DC_{90}/DC_{50} ）が2を超えるコバルト系粒子には、大粒径の粒子が多く含まれている。このようなコバルト系粒子は、リチウム拡散速度が遅いため、大電流充放電特性の低下を招く。

また、（ DC_{50}/DC_{10} ）が2を超えるコバルト系粒子に

は、微小粒子が多く含まれている。このようなコバルト系粒子は、非水電解質との反応性が高いため、非水電解質の酸化分解が進み、充放電サイクル寿命が低下する。

(D_{C90}/D_{C50}) および (D_{C50}/D_{C10}) それぞれのさらに好ましい範囲は、1.5～1.9である。

コバルト系粒子の D_{C50} は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $30\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。 D_{C50} を $0.2\ \mu\text{m}$ 未満にすると、コバルト系粒子の結晶成長が不十分となって十分な放電容量を得られなくなる恐れがある。一方、 D_{C50} が $30\ \mu\text{m}$ を超えると、正極の製造時に、均一な正極表面を得ることが困難になるほか、粒子径が大きいために体積当りの表面積が少なくなって反応性が低下する。 D_{C50} のより好ましい範囲は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下である。

前述したニッケル系粒子及びコバルト系粒子が体積累積頻度10%、50%、90%について前述した(1)～(4)の関係を満たした際に、粒径 D (D_{N50}/D_{C50}) を1.5～2.5の範囲内に規定する理由について説明する。(D_{N50}/D_{C50}) が1以上、1.5未満であると、ニッケル系粒子の粒度分布とコバルト系粒子の粒度分布の類似性が高いため、ニッケル系粒子のリチウム吸蔵・放出に伴う膨張収縮をコバルト系粒子で抑制することが困難になり、充放電サイクル寿命が低下する。また、コバルト系粒子は、平均放電電圧をニッケル系粒子よりも高くすることができ、かつ放電初期からリチウムの吸蔵・放出を容易に行うことができる。

(D_{N50}/D_{C50}) が 1 より小さい場合には、コバルト系粒子の粒度分布がニッケル系粒子の粒度分布よりも大粒径側に存在するため、コバルト系粒子のリチウム拡散速度が損なわれ、大電流充放電特性が劣化する。

(D_{N50}/D_{C50}) が 2.5 を超えると、ニッケル系粒子の粒度分布がコバルト系粒子の粒度分布よりも著しく大粒径側に位置するため、ニッケル系粒子の反応性とコバルト系粒子の反応性の差が顕著になる。その結果、正極において充放電反応が不均一に生じやすくなるため、充放電サイクル寿命が低下する。また、かかる正極活物質を用いてペーストを調製すると、ペーストの分散性あるいは塗工性が損なわれるため、品質の安定した正極を得ることが困難になる。(D_{N50}/D_{C50}) のより好ましい範囲は、1.6 ~ 2.4 である。

正極活物質には、ニッケル系粒子とコバルト系粒子をそれぞれ 1 種類ずつ用いても良いが、ニッケル系粒子として組成の異なる 2 種類以上を用いても、もしくはコバルト系粒子として組成の異なる 2 種類以上を用いても良い。

前記正極は、例えば、以下の (i) ~ (iii) に説明する方法で作製される。

(i) 正極活物質、導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、得られた合剤スラリーを集電体に塗布し、乾燥した後、プレスを施し、所望の大きさに裁断することによって正極を得る。この時、集電体の片面当りのスラリーの塗布量を $100 \sim 400 \text{ g/m}^2$ の範囲内にすることが好ましい。

(ii) 正極活物質、導電剤および結着剤を混練し、得られ

た混合物をペレット状に成型した後、得られたペレットを集電体に圧着することにより正極を得る。

(iii) 正極活物質、導電剤および結着剤を混練し、得られた混合物をシート状に成型した後、得られたシートを集電体に圧着することにより正極を得る。

前記導電剤としては、例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどのカーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、モノマー成分としてフッ化ビニリデン (V d F)、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、パーフルオロアルキルビニルエーテル (P F A)、エチレンを含む共重合体あるいは三元共重合体等を用いることができる。

正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 80 ~ 95 重量%、導電剤 3 ~ 10 重量%、結着剤 2 ~ 10 重量%の範囲であることが好ましい。

前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔を用いることができるが、引張り強度、電気化学的な安定性および捲回時の柔軟性等を考慮するとアルミニウム箔が最も好ましい。この時の箔の厚さは 10 μ m 以上、30 μ m 以下であることが好ましい。集電体は箔状である他にもパンチドメタル、エキスパンドメタル等の有孔集電体を使用しても良い。

2) 負極

この負極は、集電体と、前記集電体の片面もしくは両面に担持される負極層とを含む。

負極層には、リチウムイオンまたはリチウム原子を吸蔵・放出する化合物が含まれる。かかる化合物としては、例えば、導電性高分子（例えば、ポリアセタール、ポリアセチレン、ポリピロールなど）、有機物焼結体のような炭素材料などを挙げることができる。

前記炭素材料は、原料の種類や焼結法により特性を調節することができる。炭素材料の具体例としては、黒鉛系炭素材料、黒鉛結晶部と非晶部が混在したような炭素材料、結晶層の積層に規則性のない乱層構造を取る炭素材料などを挙げることができる。

前記負極は、例えば、以下の(I)～(III)に説明する方法で作製される。

(I) リチウムイオンまたはリチウム原子を吸蔵・放出する化合物と結着剤とを適当な溶媒に懸濁させ、得られた合剤スラリーを集電体に塗布し、乾燥した後、プレスを施し、所望の大きさに裁断することによって負極を得る。この時、集電体の片面当りのスラリーの塗布量を $50 \sim 200 \text{ g/m}^2$ の範囲内にすることが好ましい。

(II) リチウムイオンまたはリチウム原子を吸蔵・放出する化合物と結着剤とを混練し、得られた混合物をペレット状に成型した後、得られたペレットを集電体に圧着することにより負極を得る。

(III) リチウムイオンまたはリチウム原子を吸蔵・放出する化合物と結着剤とを混練し、得られた混合物をシート状に成型した後、得られたシートを集電体に圧着することにより負極を得る。

前記結着剤としては、前述した正極で説明したのと同様なものを挙げることができる。

前記負極の集電体としては、例えば銅箔、ニッケル箔等を用いることができる。電気化学的な安定性および柔軟性を考慮すると、銅箔がもっとも好ましい。この時の箔の厚さはとしては8 μm 以上、20 μm 以下であることが好ましい。集電体は箔状である他にもパンチドメタル、エキスパンドメタル等の有孔集電体を使用しても良い。

3) 非水電解質

非水電解質には、実質的に液状またはゲル状の形態を有するものを使用することができる。液状非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解される電解質とを含む。一方、ゲル状非水電解質は、液状非水電解質と、液状非水電解質をゲル化させるゲル化剤とを含むものである。ゲル化剤としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル等を挙げることができる。

前記非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジエトキシエタン(DEE)、γ-ブチラクトン(γ-BL)、テトラヒドロフラ

ン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-Me THF)、1,3-ジオキソラン、1,3-ジメトキシプロパン等を挙げることができる。使用する非水溶媒の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)$]、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、四塩化アルミニウムリチウムなどのリチウム塩を挙げることができる。使用する電解質の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。

前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～1.5モル/Lの範囲内にすることが望ましい。

4) セパレータ

このセパレータは、多孔質シートから形成される。

前記多孔質シートは、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィンおよびセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンをあげることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため好ましい。

5) 容器

容器の形状は、例えば、有底円筒形、有底角筒形、袋状、カップ状等に行うことができる。

前記容器は、例えば、樹脂、樹脂層を含むシート、金属板、金属フィルム等から形成することができる。

前記樹脂としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ナイロン等をあげることができる。

前記シートに含まれる樹脂層は、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等から形成することができる。前記シートとしては金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたシートを用いることが好ましい。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等から形成される。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成してもよいが、2種類以上の金属を一体化させたものから形成してもよい。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解質により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護相は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面に熱可塑性樹脂を配することができる。

前記金属板および前記金属フィルムは、例えば、鉄、ステ

ンレス、アルミニウムから形成することができる。

本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を図1および図2を参照にして説明する。

図1は本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図、図2は図1のA部を示す拡大断面図である。図1に示すように、容器1内には、電極群2が収納されている。前記電極群2は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図2に示すように、（図の下側から）セパレータ3、正極層4と正極集電体5と正極層4とを備えた正極6、セパレータ3、負極層7と負極集電体8と負極層7とを備えた負極9、セパレータ3、正極層4と正極集電体5と正極層4とを備えた正極6、セパレータ3、負極層7と負極集電体8とを備えた負極9がこの順番に積層されたものからなる。帯状正極リード10は、一端が前記正極群2の前記正極集電体5に接続され、かつ、他端が前記容器1から延出されている。一方、帯状の負極リード11は、一端が前記負極群2の前記負極集電体8に接続され、かつ、他端が前記容器1から延出されている。

なお、前述した図1、図2においては正極と負極がセパレータを介在させて扁平形状に捲回された電極群を用いたが、正極と負極をセパレータを介在させて折りたたむことによる電極群や、正極と負極をセパレータを介在させて積層した電極群などを使用してもよい。

また、本発明を角形非水電解質二次電池に適用した例を図

3に示す。

図3に示すように、例えばアルミニウムのような金属製の有底矩形筒状容器12内には、電極群13が収納されている。電極群13は、正極14、セパレータ15及び負極16がこの順序で積層され、扁平状に捲回されたものである。中央付近に開口部を有するスペーサ17は、電極群13の上方に配置されている。

非水電解質は、電極群13に保持されている。防爆機構18aを備え、かつ中央付近に円形孔が開口されている封口板18bは、容器12の開口部にレーザ溶接されている。負極端子19は、封口板18bの円形孔にハーメチックシールを介して配置されている。負極16から引き出された負極タブ20は、負極端子19の下端に溶接されている。一方、正極タブ（図示しない）は、正極端子を兼ねる容器12に接続されている。

以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池の正極活物質は、 $Li_aCo_bM_cO_2$ 粒子（コバルト系粒子）と、50重量%を超える $Li_xNi_yCo_zM_wO_2$ 粒子（ニッケル系粒子）とを含有し、かつ前述した（1）～（5）式を満足する。

このような二次電池によれば、高い放電電圧と優れた大電流充放電特性を確保しつつ、正極活物質充填密度と充放電サイクル寿命とを向上することができる。

すなわち、正極活物質中のニッケル系粒子の含有量を50重量%よりも多くすることによって、単位重量当りの放電容

量（比容量）を向上することができる。

また、ニッケル系粒子の（ D_{N90}/D_{N50} ）を1.4～2の範囲内にすることによって、ニッケル系粒子のうち、リチウムの吸蔵放出に伴う膨張収縮が極端に大きい粒子を少なくすることができる。一方、コバルト系粒子の（ D_{C90}/D_{C50} ）を1.4～2の範囲内にすることによって、正極活物質において高いリチウム拡散速度を確保することができる。

ニッケル系粒子の（ D_{N50}/D_{N10} ）とコバルト系粒子の（ D_{C50}/D_{C10} ）とを1.4～2の範囲内にすることによって、正極活物質の非水電解質に対する反応性を低くすることができるため、非水電解質の酸化分解を抑制することができる。

さらに、（ D_{N50}/D_{C50} ）を1.5～2.5の範囲内にすることによって、正極活物質の粒度分布に適度な幅を持たせることができるため、正極活物質の充填密度を向上することができる。同時に、ニッケル系粒子のリチウム吸蔵・放出に伴う膨張収縮を、より膨張収縮度合いが小さいコバルト系粒子によって抑えることができるため、ニッケル系粒子の微粉化を抑制することができる。

従って、本願発明によれば、放電電圧、比容量、大電流充放電特性、活物質充填密度および充放電サイクル寿命を同時に満足する非水電解質二次電池を実現することができる。

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

<正極の比容量（ mAh/g ）の測定>

まず、コバルト系粒子である LiCoO_2 粒子と、ニッケル

ル系粒子である $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子とを下記表 1 に示す重量比で混合し、試料 1 ～ 7 を用意した。

試料 1 ～ 7 を活物質として用いて作用極を作製した。すなわち、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 0.03 重量部、アセチレンブラック (AB) 0.06 重量部、活物質 1 重量部をメノウ乳鉢で混練し、ローラープレスでシート化した後、ニッケル製の網に圧着し、活物質約 0.05 g を含有する $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の作用極を作製した。

Li 箔をニッケル製の網に圧着して $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の対極および $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ の参照極を作製した。ガラスフィルターを介在させて作用極と対極を対向させて配置し、参照極を対極と作用極に接触しないように配置してセルを作製した。

金属性ワイヤーを介して通電できるガラス容器に前記セルを接続し、前記セルが浸漬するまで非水電解液 (エチレンカーボネート (EC) と γ-ブチrolak トンが体積比で 1 : 2 で混合された非水溶媒に LiBF_4 を 1.5 mol/L 溶解させたもの) を満たした後、封止した。作業は、露点 -80°C のグローブボックス内部でおこなった。

充電は 1 mA の定電流で 4.25 V まで充電し、 4.25 V に達した時点から 4.25 V の定電圧で充電した。定電流充電と定電圧充電の時間の合計を 20 時間とした。放電は 1.0 mA でおこない 3.0 V に達するまでの放電量を放電容量とした。放電容量を作用極中の活物質重量で割った値を比容量 (mAh/g) として、下記表 1 に示す。また、表 1 には、

1 g の LiCoO_2 の放電容量と同様の放電容量が得られる
試料 1 ～ 7 の重量も合わせて示す。

表 1

| | コバルト系粒子 (LiCoO_2) (重量%) | ニッケル系粒子 ($\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$) (重量%) | 放電容量 (mAh/g) | 1g の LiCoO_2 の 放電容量と同等の 放電容量となる 試料重量 (g) |
|------|--|--|-----------------|--|
| 試料 1 | 0 | 100 | 190 | 0.789 |
| 試料 2 | 10 | 90 | 186 | 0.806 |
| 試料 3 | 30 | 70 | 178 | 0.843 |
| 試料 4 | 40 | 60 | 174 | 0.862 |
| 試料 5 | 50 | 50 | 170 | 0.882 |
| 試料 6 | 60 | 40 | 166 | 0.904 |
| 試料 7 | 100 | 0 | 150 | 1 |

表1から明らかなように、ニッケル系粒子の配合量が50重量%よりも多い試料1~4は、放電容量(mAh/g)を試料5~7に比較して高くすることができ、また、LiCoO₂(試料7)に比較して少ない量で高い放電容量が得られることがわかる。

以下の実施例では、コバルト系粒子とニッケル系粒子との混合比の違いによる比容量差に起因する影響を少なくするために、負極の塗布量を一定として、正極活物質の混合比に合わせて正極塗布量(正極活物質含有量)を変化させて電池作製をおこなった。

〈実施例1〉

＜正極の作製＞

コバルト系粒子として、体積累積頻度10%粒径D_{C10}が1.9μmで、体積累積頻度50%粒径D_{C50}が3.3μmで、体積累積頻度90%粒径D_{C90}が5.7μmのLiCoO₂粒子を用意した。また、ニッケル系粒子として、体積累積頻度10%粒径D_{N10}が4μmで、体積累積頻度50%粒径D_{N50}が7μmで、体積累積頻度90%粒径D_{N90}が11.6μmのLiNi_{0.81}Co_{0.19}O₂粒子を用意した。

(D_{N50}/D_{N10})、(D_{N90}/D_{N50})、(D_{C50}/D_{C10})、(D_{C90}/D_{C50})および(D_{N50}/D_{C50})を下記表2に示す。

体積累積頻度10%、50%、90%粒径は、以下に説明する方法で測定した。すなわち、レーザー回折・散乱法によりニッケル系粒子とコバルト系粒子それぞれについての粒径

と各粒度区間での粒子の占有体積を測定する。粒度区間の体積を累積して全体の10%となった時の粒径を体積累積頻度10%粒径とし、50%の時の粒径を体積累積頻度50%粒径とし、90%の時の粒径を体積累積頻度90%粒径とする。

まず、N-メチルピロリドン25重量部にポリフッ化ビニリデン（呉羽化学工業製商品名：#1100）3重量部を溶解させた。上記 LiCoO_2 粒子を8.9重量部と上記 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子を80.1重量部とを混合したものを正極活物質とし、この正極活物質と導電性材料であるグラファイト（ロンザ社製商品名：KS6）8重量部とをポリフッ化ビニリデン溶液に添加し、ディゾルバーおよびビーズミルを用いて攪拌混合し、正極スラリーを調製した。このスラリーを厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にダイコーターを用いて一定間隔を開けて塗布し、乾燥した後一定線圧（ kgf/cm ）でプレスし、スリットすることにより、リール状正極を得た。正極層の厚さから活物質の単位体積当たりの密度（活物質密度： g/cm^3 ）を算出し、その結果を下記表3に示す。

なお、表2には、 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の重量比率 W_N （重量%）と LiCoO_2 粒子の重量比率 W_C （重量%）とを併記する。

<負極の作製>

メソフェーズピッチ系炭素繊維粉末（ペトカ社製）100重量部に対して、グラファイト粉末（ロンザ社製商品名：KS15）を10重量部添加して混合し、さらにスチレン/ブ

タジエンラテックス（旭化成工業社製商品名 L 1 5 7 1、固形分が 4 8 重量％） 4 . 2 重量部と、増粘材としてカルボキシメチルセルロース（第一工業製薬製商品名 B S H 1 2）の水溶液（固形分 1 重量％） 1 3 0 重量部と、蒸留水 2 0 重量部とを加えて混合し、スラリーを調製した。

厚さが 1 0 μ m の銅箔の両面に、このスラリーをダイコーターによって、一定間隔を開けて塗布し、乾燥した後にプレスし、スリットすることにより、リール状負極を得た。

< 非水電解液の調製 >

エチレンカーボネート（E C）とγ-ブチラクトン（G B L）が体積比で 1 : 2 で混合された非水溶媒に L i B F₄ を 1 . 5 モル / L 溶解することにより非水電解液を得た。

< 電池の組み立て >

あらかじめ正極の集電体タブとして厚さ 1 0 0 μ m、長さ 7 0 m m のアルミニウムリボンが所定の位置に超音波溶接され、かつ短絡防止のためのポリイミド製保護テープが溶接部位に貼付された前記正極、ポリプロピレン製セパレータ、およびあらかじめ負極の集電タブとして厚さ 1 0 0 μ m 長さ 7 0 m m のニッケルリボンが所定の位置に超音波溶接され、かつ短絡防止の為にポリイミド製保護テープが溶接部位に貼付された前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、扁平状に捲回し、9 0 °C で 3 0 秒間プレスして電極群を作製した。

一方、アルミニウム箔の電極群側をポリエチレン、外側をナイロンでそれぞれ被覆した厚さ 0 . 1 m m のラミネートフィルムにカップ成型を施すことにより形成した容器を用意し

た。

前記電極群および前記電解液を前記容器内に収納し、ヒートシールを施すことにより薄型非水電解質二次電池（幅35mm、長さ62mm）を組み立てた。注液工程から密封工程までは、Ar雰囲気下で露点 -80°C に制御されたグローブボックス内にておこなった。

〈実施例2〉

正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を26.7重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を62.3重量部にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例3〉

正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を35.6重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を53.4重量部にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例4〉

ニッケル系粒子として、 D_{N10} が $5.3\mu\text{m}$ で、 D_{N50} が $7.7\mu\text{m}$ で、 D_{N90} が $11.1\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子を用いると共に、正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を26.7重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を62.3重量部にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例5〉

ニッケル系粒子として、 D_{N10} が $3.3 \mu m$ で、 D_{N50} が $6.5 \mu m$ で、 D_{N90} が $12.5 \mu m$ の $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例 6〉

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $2.7 \mu m$ で、 D_{C50} が $3.9 \mu m$ で、 D_{C90} が $5.8 \mu m$ の $LiCoO_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例 7〉

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $1.6 \mu m$ で、 D_{C50} が $3 \mu m$ で、 D_{C90} が $5.7 \mu m$ の $LiCoO_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例 8〉

ニッケル系粒子として、 D_{N10} が $4.7 \mu m$ で、 D_{N50} が $8 \mu m$ で、 D_{N90} が $13.6 \mu m$ の $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量

を26.7重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を62.3重量部にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈実施例9〉

ニッケル系粒子として、 D_{N10} が $2.9\mu\text{m}$ で、 D_{N50} が $5.2\mu\text{m}$ で、 D_{N90} が $8.9\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子を用いると共に、正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を26.7重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を62.3重量部にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(実施例10)

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $1.9\mu\text{m}$ で、 D_{C50} が $3.3\mu\text{m}$ で、 D_{C90} が $5.7\mu\text{m}$ の $\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ 粒子(LiCoO_2 100重量部とした際に3.1重量部の Li_2SnO_3 を含む混合物)を用い、正極中の $\text{LiCo}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ 粒子の配合量を26.7重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を62.3重量部にすること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(実施例11)

ニッケル系粒子として、 D_{N10} が $4\mu\text{m}$ で、 D_{N50} が $7\mu\text{m}$ で、 D_{N90} が $11.6\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.18}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ 粒子($\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 100重量部とし

た際に 3.1 重量部の Li_2SnO_3 を含む混合物) を用いると共に、正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.18}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 12)

ニッケル系粒子として、 DN_{10} が $4\mu\text{m}$ で、 DN_{50} が $7\mu\text{m}$ で、 DN_{90} が $11.6\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ 粒子を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

(実施例 13)

ニッケル系粒子として、 DN_{10} が $4\mu\text{m}$ で、 DN_{50} が $7\mu\text{m}$ で、 DN_{90} が $11.6\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 粒子を用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 1〉

正極活物質として、 DN_{10} が $4\mu\text{m}$ で、 DN_{50} が $7\mu\text{m}$ で、 DN_{90} が $11.6\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子のみを用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 2〉

正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を 53.4 重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を 35.6 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様

にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 3〉

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $2.7 \mu m$ で、 D_{C50} が $3.4 \mu m$ で、 D_{C90} が $4.3 \mu m$ の $LiCoO_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 4〉

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $1.5 \mu m$ で、 D_{C50} が $3.5 \mu m$ で、 D_{C90} が $8.4 \mu m$ の $LiCoO_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 5〉

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $3.8 \mu m$ で、 D_{C50} が $6.1 \mu m$ で、 D_{C90} が $10 \mu m$ の $LiCoO_2$ 粒子を用いると共に、正極中の $LiCoO_2$ 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 6〉

コバルト系粒子として、 D_{C10} が $1.5 \mu m$ で、 D_{C50} が $2.6 \mu m$ で、 D_{C90} が $4.5 \mu m$ の $LiCoO_2$ 粒子を用

いると共に、正極中の LiCoO_2 粒子の配合量を 26.7 重量部にし、かつ $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 粒子の配合量を 62.3 重量部にすること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

〈比較例 7〉

正極活物質として、 DC_{10} が $1.9\ \mu\text{m}$ で、 DC_{50} が $3.3\ \mu\text{m}$ で、 DC_{90} が $5.7\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 粒子のみを用いること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

得られた実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 7 の二次電池について、以下に説明する方法で 0.2 C 容量、1 C 容量、電池厚さ、平均放電電圧、エネルギー密度およびサイクル寿命を測定し、その結果を下記表 3 に示す。

〈定格容量〉

組み立てられた二次電池に、 20°C で 4.2 V まで 140 mA (0.2 C mA 相当) の定電流で、さらに 4.2 V に到達した後は定電圧で合計 12 時間初充電を施した。3.0 V まで 140 mA の定電流で放電した時の放電容量を測定し、0.2 C 放電における定格容量とし、その結果を下記表 3 に示す。

〈1.0 C 放電容量〉

充電を 4.2 V まで定電流 140 mA でおこなった後、さらに 4.2 V の定電圧で合計 12 時間の充電をおこない、次いで 3.0 V まで 1 C mA (700 mA) の定電流で放電した時の放電容量を測定し、1.0 C 放電における容量とし、

その結果を下記表 3 に示す。

＜電池厚み測定・エネルギー密度＞

充電を 4.2 V まで定電流 140 mA でおこなった後、さらに 4.2 V の定電圧で合計 12 時間の充電をおこない、4.2 V 時点での電池の厚みを測定した。平均電圧は 0.2 C mA (140 mA) で 3.0 V まで放電曲線の積分値から求めた。体積エネルギー密度は正極および負極の集電タブを除いた電池の幅 (35 mm)、長さ (62 mm)、測定した電池厚さおよび平均電圧から求めた。結果を表 3 に示す。

＜サイクル寿命＞

充電を 4.2 V まで定電流 1 C (700 mA) でおこない、さらに 4.2 V に到達した後は定電圧で合計 3 時間充電をおこない、放電については 3.0 V まで 1 C で行った。放電容量が 1 サイクル目の放電容量の 80 % に到達したサイクル数を測定し、その結果をサイクル寿命として下記表 3 に示す。

表 2

| | 重量比 W _N : W _C (重量%) | DN50/DN10 | DN90/DN50 | DC50/DC10 | DC90/DC50 | DN50/DC50 |
|--------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 実施例 1 | 90:10 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 実施例 2 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 実施例 3 | 60:40 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 実施例 4 | 70:30 | 1.45 | 1.44 | 1.7 | 1.73 | 2.33 |
| 実施例 5 | 70:30 | 1.71 | 1.93 | 1.7 | 1.73 | 1.97 |
| 実施例 6 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.45 | 1.48 | 1.78 |
| 実施例 7 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.89 | 1.93 | 2.37 |
| 実施例 8 | 70:30 | 1.69 | 1.69 | 1.7 | 1.73 | 2.43 |
| 実施例 9 | 70:30 | 1.78 | 1.72 | 1.7 | 1.73 | 1.57 |
| 実施例 10 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 実施例 11 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 実施例 12 | 90:10 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 実施例 13 | 90:10 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 比較例 1 | 100:0 | 1.75 | 1.66 | — | — | — |
| 比較例 2 | 40:60 | 1.75 | 1.66 | 1.7 | 1.73 | 2.13 |
| 比較例 3 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.28 | 1.25 | 2.05 |
| 比較例 4 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 2.34 | 2.4 | 1.98 |
| 比較例 5 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.62 | 1.65 | 1.15 |
| 比較例 6 | 70:30 | 1.75 | 1.66 | 1.77 | 1.73 | 2.68 |
| 比較例 7 | 0:100 | — | — | 1.7 | 1.73 | — |

表 3

| | 活物質密度 (g/cm ³) | 0.2C 容量 (mAh) | 1C 容量 (mAh) | 電池厚さ (mm) | 平均電圧 (V) | エネルギー密度 (Wh/L) | サイクル寿命 |
|--------|-------------------------------|------------------|----------------|--------------|-------------|-------------------|--------|
| 実施例 1 | 3.2 | 710 | 675 | 3.75 | 3.74 | 326 | 490 |
| 実施例 2 | 3.27 | 718 | 686 | 3.79 | 3.77 | 329 | 634 |
| 実施例 3 | 3.23 | 706 | 678 | 3.83 | 3.79 | 322 | 560 |
| 実施例 4 | 3.21 | 709 | 677 | 3.79 | 3.77 | 325 | 536 |
| 実施例 5 | 3.26 | 710 | 678 | 3.79 | 3.77 | 325 | 542 |
| 実施例 6 | 3.24 | 715 | 683 | 3.79 | 3.77 | 328 | 521 |
| 実施例 7 | 3.27 | 703 | 671 | 3.78 | 3.77 | 323 | 555 |
| 実施例 8 | 3.29 | 706 | 674 | 3.78 | 3.77 | 324 | 564 |
| 実施例 9 | 3.22 | 711 | 679 | 3.79 | 3.77 | 326 | 528 |
| 実施例 10 | 3.27 | 710 | 681 | 3.78 | 3.78 | 327 | 601 |
| 実施例 11 | 3.27 | 703 | 674 | 3.78 | 3.79 | 325 | 617 |
| 実施例 12 | 3.2 | 700 | 670 | 3.75 | 3.72 | 320 | 612 |
| 実施例 13 | 3.21 | 700 | 672 | 3.75 | 3.73 | 321 | 620 |
| 比較例 1 | 2.99 | 708 | 648 | 3.77 | 3.68 | 318 | 180 |
| 比較例 2 | 3.05 | 709 | 651 | 3.92 | 3.8 | 317 | 320 |
| 比較例 3 | 2.96 | 707 | 659 | 3.86 | 3.73 | 315 | 410 |
| 比較例 4 | 3.17 | 705 | 643 | 3.83 | 3.75 | 318 | 266 |
| 比較例 5 | 2.88 | 705 | 658 | 3.84 | 3.75 | 317 | 253 |
| 比較例 6 | 3.14 | 706 | 644 | 3.83 | 3.75 | 319 | 211 |
| 比較例 7 | 2.98 | 703 | 682 | 4 | 3.81 | 309 | 430 |

表2、表3から明らかなように、実施例1～13の二次電池は、活物質密度、エネルギー密度および充放電サイクル寿命が比較例1～7と比較して高いことがわかる。

これに対し、リチウムニッケルコバルト複合酸化物のみを正極活物質として用いる比較例1の二次電池は、充放電サイクル寿命が著しく低かった。正極活物質中のリチウムニッケルコバルト複合酸化物の含有量が50重量%以下である比較例2の二次電池と、リチウムコバルト複合酸化物のみを活物質として用いる比較例7の二次電池は、放電時の平均作動電圧が高くなるものの、充放電サイクル寿命が短くなった。

(D_{C50}/D_{C10}) と (D_{C90}/D_{C50}) が1.4～2の範囲を外れる比較例3、4の二次電池と、(D_{N50}/D_{C50}) が1.5～2.5の範囲を外れる比較例5、6の二次電池は、活物質密度、1C容量、エネルギー密度及び充放電サイクル寿命のいずれもが実施例1～13と比較して低かった。

なお、前述した実施例においては、 $LiCoO_2$ 粒子と $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子の2種類からなる正極活物質に適用した例を説明したが、正極活物質としては、充放電サイクル寿命を改善できる限り、 $LiCoO_2$ 粒子と $LiNi_{0.81}Co_{0.19}O_2$ 粒子に $LiMn_2O_4$ のような他の種類の粒子を混合させた3種類以上の粒子からなるものを用いることができる。

また、前述した実施例においては、薄型非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、